

13(9)C 3

16 E 31

25 A 13

25 H 05

31 A 1

48 D 922.1

(10)特許公報

(44)公告 昭和45年(1970)3月12日

発明の数 2

(全5頁)

I

2

(54)紫外線吸収剤およびその製法

(21)特願 昭42-31505

(22)出願 昭42(1967)5月19日

優先権主張 (32)1966年5月20日 (33)ドイツ
国 (31)M 69570

(22)発明者 ライネル・クリンク

ドイツ国ダルムstadt・エーベ
ルstadt・ハイデルベルガーラ
ント・ストラーセ16

同 カール・ハインツ・バロン

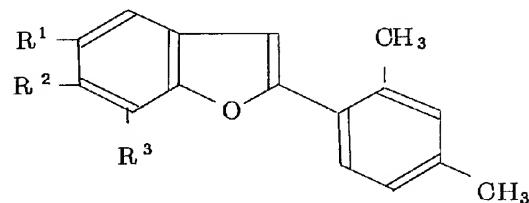
ドイツ国ダルムstadt・エーベ
ルstadt・フリードリッヒ・エ
ーベルト・ストラーセ1(22)出願人 エ・メルク・アクチエングゼル
シヤフトドイツ国ダルムstadt・フラン
クフルター・ストラーセ250

代表者 ヘルマン・フォーグト

同 ディートル・バルトリンク

代理 人 弁理士 山下白

発明の詳細な説明

本発明は、慣用の添加剤や担体のほかに、一般
式

(式中のR¹, R²およびR³は水素原子かメチル基であり、その中の少なくとも1個はメチル基である)
で表わされる化合物の1種またはそれ以上を含有することを特徴とする化粧品用紫外線吸収剤に関

するものである。

本発明者は研究の結果、前記の一般式 I の化合物が、約290～320 nm の範囲内で特性紫外線吸収スペクトル(透過率が小)を有することを知った。この範囲内の紫外線が過度に照射すると、普通「日焼け」といわれている人間の皮ふの火傷現象の原因になる。

次の表は、波長ごとの物質についての透過率の例を示したものである。

10	I a = 2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン
	I b = 2-(2,4-ジメチルフェニル)-5-メチルベンゾフラン
	I c = 2-(2,4-ジメチルフェニル)-6-メチルベンゾフラン
	I d = 2-(2,4-ジメチルフェニル)-7-メチルベンゾフラン

この数値は、イソプロパノール100ml中に物質1mgを含む溶液を1cmの厚さで用いて得たもの

である。

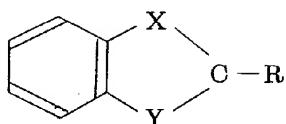
波長 nm	透 過 率 %			
	I a	I b	I c	I d
280	14.6	15.3	17.3	26.1
285	11.7	13.8	15.4	21.7
290	9.6	12.0	12.8	17.0
295	8.4	11.0	10.5	14.5
300	7.0	9.8	8.2	12.7
305	9.5	7.2	5.6	10.4
310	14.4	12.8	10.2	15.4
315	17.3	17.2	13.7	20.8
320	46.5	15.7	13.7	23.5
325	83.9	65.0	52.9	51.9
330	93.1	86.8	83.8	91.9

この表から分るように、これらの物質は290 nmないし320 nmの皮ふに対し有害な範囲はよく吸収するが、320 nm以上の範囲のかつ色の光線は再び作用するようになる。

前記の一般式Iの化合物は、特に油およびパラフィン油中で非常に良好な溶解度を示す。すなわち、この化合物は未置換2-フェニルベンゾフランおよびそのほかのメチル置換2-フェニルベンゾフランよりも予想外に大きい溶解度をもつてゐる。このことは次の表から明らかである。

化 合 物	パラフィン油DAB6中の溶解度 g / 100g
I a	17.0
I b	7.0
I c	3.3
I d	25.0
2-フェニルベンゾフラン	1.5
2-p-トリル-5-メチルベンゾフラン	0.5

ドイツ特許第676103号明細書には、一般式



(式中のRは芳香族核であり、Xはメチン基であり、Yは酸素原子である)

で表わされる化合物を、大間の皮ふ用の日焼け止めとして用いることが記載されている。しかしながらこのドイツ特許明細書には、前記の一般式Iの化合物も、また特定化合物I a, I b, I cあるいはI dのうちのいずれも示されていない。同じように、これらの化合物が予想外にすぐれた溶解性を有するということは、何も示されていない。

したがつて、本発明の紫外線吸収剤およびその基礎となつている一般式Iの化合物は新規なものである。

本発明の目的は、慣用の添加剤や担体のほかに一般式Iの化合物の1種またはそれ以上を含有す

ることを特徴とする、化粧品用紫外線吸収剤を提供することである。

この新規な吸収剤は、選択的吸収性のほかに、良好な化学的安定性、小さい毒性、高い耐光、耐5天候性および無臭性をもつていて、これまで知られている日焼け止めよりもすぐれている。

現在、光線フィルターとして市販されている化合物（代表的なものとしてp-メトキシケイ皮酸のエトキシエチルエステルおよびp-ジメチルア10ミノ安息香酸のメチルエステルとグリセリンエステルが挙げられる）と比較するとき、この新規な吸収剤中に含まれる物質は、エステル基を含有していないので、激しい条件のもとでも分解（加水分解）しないという特徴を有している。このよう15に本発明の新規な物質は安定のために、効果が長時間持続するのである。

一般式Iの化合物は、常法に従つて、化粧品用日焼け止めに加えることができる。

たとえば、軟膏基剤またはクリーム基剤を添加20して油脂性日焼け止め軟膏にことができるし、また所望により乳化剤を添加し、溶剤と混合することによつて日焼け止めローションを調製することができる。

適当な添加剤および溶剤としては、たとえば固体または液体のパラフィン、カゼイン、モンタンロウのような炭化水素；オリーブ油、落花生油、ゴマ油、またはヘントウ油、ヤシ油、蜜ロウ、鉱油ワックスまたはカルナウロウ、羊脂、ゲイ油のような植物性および動物性油脂；ステアリン酸、30パルミチン酸、オレイン酸、グリセリンモノまたはジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチルのような脂肪酸および脂肪酸エステル；エチルアルコール、イソプロピルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、パルミチルアルコールのようなアルコール類；グリコール、グリセリン、ソルビットまたは湿潤剤として用いられるようなその他の多価アルコールが用いられる。また、水中油型および油中水型乳化剤としては、市販のイオン性または非イオン性、陽イオン性または陰イオン性あるいは両性乳化剤が用いられる。シックナーとしては、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ト

5

ラガントガム、寒天、ゼラチンなどが用いられる。さらに必要に応じて香料、保存剤または生理上無害の染料などの添加剤を加えることもできる。

一般式 I の化合物は、公知の手段を用いて製造することができる。たとえば、フェノール（または o-, m-, p-クレゾール）をクロル酢酸と反応させてフェノキシ酢酸（または o-, m-, p-トリルオキシ酢酸）を製造し、これをたとえば塩化チオニルにより相当する酸ハロゲニドに変え、たとえば塩化アルミニウムの存在下で m-キシレンとフリーデルクラフツ反応させて 2,4-ジメチル-2-フェノキシアセトフェノン（または 2,4-ジメチル-o-, -m-, -p-トリルオキシアセトフェノン）となし、次にそれをボリリン酸と 100~170℃ 好ましくは約 130℃ に数時間加熱して 2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフランに変えることによつて、目的の化合物を製造することができる。また、サリチルアルデヒド（もしくは 3-, 4-または 5-メチルサリチルアルデヒド）と α-ブロム-(2,20 4-ジメチルフェニル)-酢酸低級アルキルエステル（好ましくはメチルエステルまたはエチルエステル）と反応させ、次いでこのようにして得た 2-(2,4-ジメチルフェニル)-3-ヒドロキシ-2,3-ジヒドロベンゾフラン-2-カルボン酸エステルをケン化し、脱カルボキシル化し、脱水することによつても製造することができる。

本発明の吸収剤には、2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム、3,4-ジメチルフェニルグリオキシル酸ナトリウム、2-(2,4-ジメチルフェニル)ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン-2'-カルボン酸イソオクチルのような他の紫外線吸収剤の 1 種またはそれ以上をさらに加えることができる。

次に実施例を示して本発明を説明するが、各組成に示されている数字はいずれも重量部を示すものである。また、そこに示されている有効物質 2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン (I a) の代わりに、前記の化合物 I b, I c または I d を用いることもできる。さらに、所望に応じあるいは必要に応じ、慣用の添加剤（たとえば香料、染料、保存剤）を加えることもできる。

例 1

日焼け止油

2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン 2 45 エーロゾル

6

パラフィン油	3 0
精製落花生油	6 8

例 2

5 リペレント作用をもつ日焼け止油	
2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン	3
パラフィン(液体)	2 0
ミリスチン酸イソプロピル	5 7
カプリル酸ジエチルアミド	5
m-トルイル酸ジエチルアミド	5
フタル酸ジメチル	1 0

例 3

日焼け止クリーム	
15 2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン	3
セチル・ステアリル硫酸ナトリウム塩	2
セチルアルコール	1 0
ワセリン	2 0
オクタデシルアルコール	5
ゲイロウ	1
グリセリンモノステアリン酸エステル	1
羊脂	1
ソルビット溶液 70%	5
水	4 7

例 4

日焼け止乳液

2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン	3.0
パラフィン(液体)	1 0.0
ステアリン酸-ポリオキシエチレンエステル	1 0.0
ミリスチン酸イソプロピル	1 0.0
ソルビット溶液 70%	5.0
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	0.5
水	6 1.5

例 5

耐日光性クリーム

2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン	3
羊脂	6 7
オリーブ油	1 0
水	2 0

例 6

エーロゾル

7

例1の混合物

トリクロルフルオルメタンとジクロルジフルオルメタンとの混合物
(70:30)(噴射薬)

80

20

例 7

耐日光性クリーム

2-(2,4-ジメチルフェニル)-
ベンゾフラン
2-フェニルベンズイミダゾール-5
-スルホン酸トリエタノールアミン塩
50%

市販のクリーム基剤(油/水または
水/油型)

例 8

口紅ステイック

市販の口紅基剤100gを融解し、この中へ2
-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン
2gを溶解する。この物質を冷却した口紅ステイ
ック型に流し込み、冷却後に成形品を取り出す。

以下の例は本発明で使用した化合物の製造例で
ある。

例 9

(a) フエノキシアセチルクロリド280gをm-
キシレン830ml中に溶かし、塩化アルミニウム
155gを加え、この混合物を1時間還流下
に加熱する。氷水を加えた後キシレン相を分離
し、水相をベンゼンで抽出する。両方の溶液を
合わせ、溶媒を留去し、残留物を205~210
℃/12mmHgで蒸留すると、α-フエノキシ-
2,4-ジメチルアセトフェノン273gを得る。

同じようにして次の化合物を製造するこ
とができる。o-トリルオキシアセチルクロリドか
らα-(2-メチルフェノキシ)-2,4-ジ
メチルアセトフェノン(沸点220~222
℃/12mmHg)。m-トリルオキシアセチル
クロリドからα-(3-メチルフェノキシ)-
2,4-ジメチルアセトフェノン(沸点219
~221℃/12mmHg)。p-トリルオキ
シアセチルクロリドからα-(4-メチルフェノ
キシ)-2,4-ジメチルアセトフェノン(沸
点223~226℃/12mmHg)。

(b) α-フエノキシ-2,4-ジメチルアセト
フェノン16.5gとポリリン酸16.5gとをかき
ませながら132℃で2時間加熱する。この反
応混合物を氷水上に注加し、エーテルで抽出し、45

8

このエーテル抽出液を重炭酸ナトリウム溶液で
洗浄した後、硫酸マグネシウム上で乾燥する。
溶媒を留去した後、残留物を195~1.97
℃/12mmHgで蒸留すると2-(2,4-ジ
メチルフェニル)-ベンゾフェノン10gを得
る。これをイソプロパノールから再結晶したも
のは、融点50~51℃である。

同じようにして次の化合物を製造するこ
とができる。

3 10 2-(2,4-ジメチルフェニル)-5-メチ
ルベンゾフラン、融点67~69℃、沸点210
~215℃/12mmHg。

2-(2,4-ジメチルフェニル)-6-メチ
ルベンゾフラン、融点80~82℃、(イソプロ
パノールから再結晶後)。

2-(2,4-ジメチルフェニル)-7-メチ
ルベンゾフラン、沸点200~205℃/12
mmHg。

例 10

20 (a) サリチルアルデヒド25gとα-ブロム-
(2,4-ジメチルフェニル)-酢酸エチル
50gと、メチルエチルケトン100ml中、
無水の炭酸カリウム32gの存在下で4時間沸
騰させる。次に反応混合物を冷却し、エーテル
で希釈し、不溶性塩を濾去する。次に濾液から
溶媒を留去し、残留物を水流ポンプで減圧にし
ながら、蒸気浴上でガス抜きする。この処理に
より3-ヒドロキシ-2-(2,4-ジメチル
フェニル)-2,3-ジヒドロベンゾフラン-
2-カルボン酸エチルが残留する。このものを
精製することなく、32%ーカセイソーダ60
mlに加え、コルベンの内容物が完全に反応する
まで蒸気浴上で加熱する。次に吸引濾過し、残
留物を水に溶かし、濃塩酸で酸性化する。分離
してきた油をクロロホルム中に抽出し、水で洗
い、乾燥した後、溶媒を留去する。このように
して3-ヒドロキシ-2-(2,4-ジメチル
フェニル)-2,3-ジヒドロベンゾフラン-
2-カルボン酸30gを得る。

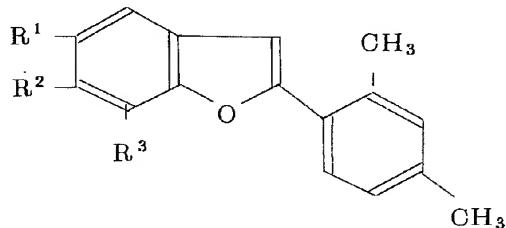
40 (b) 粗製3-ヒドロキシ-2-(2,4-ジメチ
ルフェニル)-2,3-ジヒドロベンゾフラン-
2-カルボン酸10gを水25ml中に懸濁し、
次いで濃硫酸10mlを加え、この混合物を蒸氣
浴上でCO₂の発生が止むまで加熱する。この
ようにして得た粗製生成物を蒸留すると、沸点

9

195～197°C / 12mmHg、融点50～51°Cの2-(2,4-ジメチルフェニル)-ベンゾフラン8gを得る。

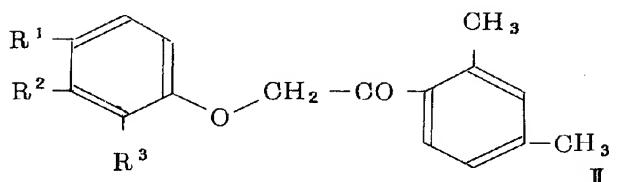
特許請求の範囲

1 一般式



(式中のR¹, R²およびR³はいずれも水素原子であるか、あるいはそのうちの1個がメチル基である)で表わされる化合物の1種またはそれ以上を有効成分とすることを特徴とする紫外線吸収剤。

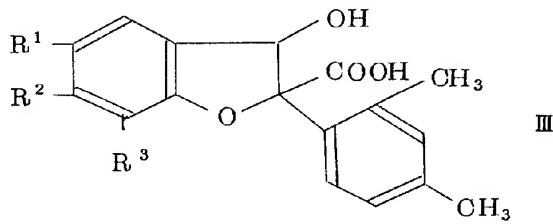
2 一般式



5

(式中のR¹, R²およびR³はいずれも水素原子であるか、あるいはそのうちの1個がメチル基である)で表わされるケトンに酸性触媒を加えて加熱するか、あるいは一般式

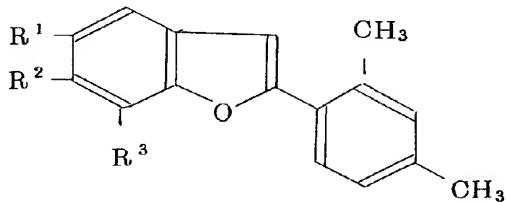
10



(式中のR¹, R²およびR³は前記と同じ意味をもつ)で表わされるカルボン酸を脱水および脱力

15 ルボキシル化することを特徴とする、一般式

20



(式中のR¹, R²およびR³は前記と同じ意味をもつ)で表わされる紫外線吸収剤の製法。